

# COMPOSITE ELECTROLYTE FOR FUEL CELL

Publication number: JP2004079505 (A)

Publication date: 2004-03-11

Inventor(s): TAFT III KARL MILTON; KURANO MATTHEW ROBERT +

Applicant(s): HOKU SCIENT INC +

Classification:

- international: **B01D67/00; B01D69/14; C08J5/22; H01B1/12; H01M8/02; H01M8/10; B01D71/02; B01D71/52; B01D67/00; B01D69/00; C08J5/20; H01B1/12; H01M8/02; H01M8/10; B01D71/00; (IPC1-7): H01M8/02; H01M8/10**

- European: B01D67/00P; B01D69/14B; C08J5/22; H01B1/12F; H01M8/10E


Application number: JP20030026537 20030203


Priority number(s): US20020219063 20020613


Also published as:

 US6630265 (B1)

 US2004048129 (A1)

 US7008971 (B2)

 WO2004015801 (A1)

 AU2002351280 (A1)

Abstract of JP 2004079505 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton-exchange membrane with a low price and high performance used for a fuel cell of PEM and other low operation temperature, and to provide a method for producing one or more membranes having higher cost efficiency than a method used for producing NAFION. ; SOLUTION: The composite electrolyte used for an electrochemical fuel cell contains (i) an inorganic cation exchange material; (ii) a silica-based binder; and (iii) a polymer-based binder. The electrochemical fuel cell contains (i) an anode; (ii) a cathode; (iii) a fuel supply means for supplying fuel to the anode; (iv) an oxidizing agent supply means for supplying an oxidizing agent to the cathode; and (v) the composite electrolyte arranged between the anode and the cathode. ; COPYRIGHT: (C) 2004,JPO

.....  
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-79505

(P2004-79505A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F1

テーマコード(参考)

H01M 8/02

H01M 8/02

M

5H026

H01M 8/10

H01M 8/02

P

H01M 8/10

審査請求 本請求 請求項の数 33 OL (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-26537 (P2003-26537)  
 (22) 出願日 平成15年2月3日(2003.2.3)  
 (31) 優先権主張番号 10/219,083  
 (32) 優先日 平成14年8月13日(2002.8.13)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 503047607  
 ホク サイエнтиフィック, インコー  
 ポレイテッド  
 Hoku Scientific, In  
 c.  
 アメリカ合衆国 ハワイ 96822,  
 ホノルル, ウッドローン ドライブ 2  
 800, ナンバー285  
 2800 Woodlawn Drive,  
 #285, Honolulu, Ha  
 waii 96822 United S  
 tates of America  
 (74) 代理人 100078282  
 弁理士 山本 秀繁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用の複合電解質

## (57) 【要約】

【課題】 PEMおよび他の低い作動温度の燃料電池における使用のための安価でかつより高性能のアノトン交換膜、およびNAFIONを生成するために使用される方法よりも費用効果的な1以上の膜製造方法を提供する。

【解決手段】 電気化学燃料電池における使用のための複合電解質であって、以下：(i) 無機カチオン交換材料：(ii) シリカベースのバインダー；および(iii) ポリマーベースのバインダーを含む、複合電解質。電気化学燃料電池であって、以下：(i) アノード；(ii) カソード；(iii) 該アノードに燃料を供給するための燃料供給手段；(iv) 該カソードに酸化剤を供給するための酸化剤供給手段；および(v) 該アノードとカソードとの間に配置された上記複合電解質を含む、電気化学燃料電池。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

電気化学燃料電池における使用のための複合電解質であって、以下：

- (i) 無機カチオン交換材料、
- (ii) シリカベースのバインダー；および
- (iii) ポリマーベースのバインダー

を含む、複合電解質。

## 【請求項2】

前記無機カチオン交換材料が、前記複合電解質の約10重量％～約99重量％を構成し、前記シリカベースのバインダーが、該複合電解質の約0.5重量％～約40重量％を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーが、該複合電解質の約1重量％～90重量％を構成する、請求項1に記載の複合電解質。

10

## 【請求項3】

前記無機カチオン交換材料が、前記複合電解質の約75重量％～約85重量％を構成し、前記シリカベースのバインダーが、該複合電解質の約2.5重量％～約7.5重量％を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーが、該複合電解質の約15重量％～40重量％を構成する、請求項1に記載の複合電解質。

## 【請求項4】

前記シリカベースのバインダーが、コロイドシリカ、テトラエデルオルトシリケート（TEOS）およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の複合電解質。

20

## 【請求項5】

前記無機カチオン交換材料が、粘土、ゼオライト、含水酸化物、無機塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の複合電解質。

## 【請求項6】

前記無機カチオン交換材料が、モンモリロナイト、カオリナイト、パーミキュライト、スメクタイト、ヘクトライト、マイカ、ベントナイト、ノントロナイト、パイデル石、ウォルコンスキー石、サポナイト、マガディアイト、ケニヤイト、ゼオライト、アルミナ、ルチル、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の複合電解質。

30

## 【請求項7】

前記ポリマーベースのバインダーが、ラテックス、熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の複合電解質。

## 【請求項8】

前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーが、前記複合電解質の固体含量の97重量％以上を構成する、請求項1に記載の複合電解質。

## 【請求項9】

前記複合電解質は、実質的に乾燥した状態で測定した場合、前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーから本質的になる、請求項1に記載の複合電解質。

40

## 【請求項10】

前記複合電解質が、約0.058/cm以上のフロトン伝導率を有する、請求項1に記載の複合電解質。

## 【請求項11】

電気化学燃料電池であって、以下：

- (i) アノード；
- (ii) カソード；
- (iii) 該アノードに燃料を供給するための燃料供給手段；
- (iv) 該カソードに酸化剤を供給するための酸化剤供給手段、および

50

(v) 該アノードとカソードとの間に配置された複合電解質であって、ここで、該複合電解質が、(a) 無機カチオン交換材料、(b) シリカベースのバインダー、および(c) ポリマーベースのバインダーを含む、複合電解質、を含む、電気化学燃料電池。

【請求項12】

前記無機カチオン交換材料が、前記複合電解質の約75重量%～約85重量%を構成し、前記シリカベースのバインダーが、該複合電解質の約2.5重量%～約7.5重量%を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーが、該複合電解質の約15重量%～40重量%を構成する、請求項11に記載の燃料電池。

【請求項13】

前記無機カチオン交換材料が、前記複合電解質の約75重量%～約85重量%を構成し、前記シリカベースのバインダーが、該複合電解質の約2.5重量%～約7.5重量%を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーが、該複合電解質の約15重量%～40重量%を構成する、請求項11に記載の燃料電池。

【請求項14】

前記無機カチオン交換材料が、粘土、ゼオライト、含水酸化物、無機塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項11に記載の燃料電池。

【請求項15】

前記無機カチオン交換材料が、モンモリロナイト、カオリナイト、パーミキュライト、スメクタイト、ヘクトライト、マイカ、ベントナイト、ノントロナイト、バイデル石、ウォルコンスキー石、サポナイト、マガディアイト、ケニヤイト、ゼオライト、アルミナ、ルテル、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項11に記載の燃料電池。

【請求項16】

前記シリカベースのバインダーが、コロイドシリカ、テトラエチルオルトシリケート(TEOS)およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項11に記載の燃料電池。

【請求項17】

前記ポリマーベースのバインダーが、ラテックス、熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項11に記載の燃料電池。

【請求項18】

前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーが、前記複合電解質の固体含量の97重量%以上を構成する、請求項11に記載の燃料電池。

【請求項19】

前記複合電解質は、実質的に乾燥した状態で測定した場合、前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーから本質的になる、請求項11に記載の燃料電池。

【請求項20】

前記複合電解質が、約0.05S/cm以上のプロトン伝導率を有する、請求項11に記載の燃料電池。

【請求項21】

電気化学燃料電池における使用のための複合電解質を作製する方法であって、該方法は以下：

(i) (a) 無機カチオン交換材料、(b) シリカベースのバインダー、(c) ポリマーベースのバインダー、および(d) 溶媒、を含む粘性液体組成物を、基材の表面上に塗布する工程；

(ii) 該粘性液体組成物を延長し、該基材上に均一な厚みの層を形成する工程；および

(iii) 該粘性液体組成物から該溶媒を蒸発させ、該複合電解質を得る工程、

を含む、方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 22】

前記工程 (iii) が、前記粘性液体組成物をドクターブレードアセンブリによって延伸する工程を包含する、請求項 21 に記載の方法。

## 【請求項 23】

前記工程 (iii) において、前記粘性液体組成物を加熱する工程をさらに包含する、請求項 21 に記載の方法。

## 【請求項 24】

前記無機カチオン交換材料が、前記複合電解質の約 10 重量%～約 99 重量%を構成し、前記シリカベースのバインダーが、該複合電解質の約 0.5 重量%～約 40 重量%を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーが、該複合電解質の約 1 重量%～90 重量%を構成する、請求項 21 に記載の方法。

10

## 【請求項 25】

前記無機カチオン交換材料が、前記複合電解質の約 7.5 重量%～約 8.5 重量%を構成し、前記シリカベースのバインダーが、該複合電解質の約 2.5 重量%～約 7.5 重量%を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーが、該複合電解質の約 1.5 重量%～40 重量%を構成する、請求項 21 に記載の方法。

## 【請求項 26】

前記無機カチオン交換材料が、粘土、ゼオライト、含水酸化物、無機塩、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 21 に記載の方法。

## 【請求項 27】

前記無機カチオン交換材料が、モンモリロナイト、カオリナイト、パーミキュライト、スメクタイト、ヘクトライト、マイカ、ベントナイト、ノントロナイト、バイタル石、ウォルコンスケー石、サポナイト、マガディアイト、ケニヤイト、ゼオライト、アルミナ、ルテル、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 21 に記載の方法。

20

## 【請求項 28】

前記シリカベースのバインダーが、コロイドシリカ、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 21 に記載の方法。

## 【請求項 29】

前記ポリマーベースのバインダーが、ラテックス、熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 21 に記載の方法。

30

## 【請求項 30】

前記溶媒が、水を含む、請求項 21 に記載の方法。

## 【請求項 31】

前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーが、前記複合電解質の固体含量の 97 重量%以上を構成する、請求項 21 に記載の方法。

## 【請求項 32】

前記複合電解質は、実質的に乾燥した状態で測定した場合、前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーから本質的になる、請求項 21 に記載の方法。

40

## 【請求項 33】

前記複合電解質が、約 0.05 S/cm 以上のプロトン伝導率を有する、請求項 21 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、National Science Foundation から Hokusei Scientific, Inc. に与えられた第 0128641 号規約下の政府援助によりなされた。政府は、本発明に対して一定の権利を有し得る。

## 【0002】

## 【発明の属する技術分野】

50

本発明は、無機カチオン交換材料、ポリマーベースのバインダー、およびシリカベースのバインダーを備える、複合膜に関する。この複合膜は、電気化学適用における使用、特に電気化学的燃料電池 (electrochemical fuel cell) における膜電解質として適切である。

【0008】

【従来の技術】

効率的で、信頼性があり、静かで、軽量かつ環境に優しい高出力密度の電源に対する相当な要求が存在する。燃料電池 (高効率の電気化学的エネルギー生産デバイスである) は、一つの強力な解決策を提供する。これらは、化学的エネルギーを、再生可能な燃料から直接電気エネルギーへと変換する。

【0004】

燃料電池の前途は非常に有望であるが、これらは未だ市場への広い浸透には達していない。主な理由は、燃料電池が費用のかかる材料および製造プロセスを必要とすることである。プロトン交換膜 (PEM) または固体ポリマー電解質 (SPE) 燃料電池は、現在では主要な燃料電池技術の1つを代表する。PEM燃料電池は、全ての燃料電池設計の中で最も高い出力密度を有する。携帯用、据え置きおよび運搬の市場における適切な用途において、PEM燃料電池はまた、広い市場適用を提供する。さらに、PEM燃料電池は、非常に効率的 (約50%) であり、騒音を生じず、そして製造が比較的単純である。

【0005】

PEM燃料電池は、代表的には正電極 (カソード) と負電極 (アノード) との間にイオン伝導電解質膜を使用し、各電極は、伝導性材料に支持された金属触媒を含有する。電極表面にわたって気体が均一に分布するのを補助するために両電極上に拡散層を使用するPEM燃料電池もある。電解質、気体、および電極が互いに接触する場合に反応が起こる。

【0006】

イオン伝導性膜材料は、PEM燃料電池の操作において重要な役割を果たす。このイオン伝導性膜材料は、以下の3つの主要な機能を有する: (1) アノードとカソードとの間のイオン導体としての機能; (2) 燃料と酸化剤のための隔離膜としての機能; および (3) 電子が電子回路を通過して伝導し、膜を直接通過しないようにする、カソードとアノードとの間の絶縁体としての機能。

【0007】

燃料電池操作の間、水素のような燃料は、アノード電極上に均一に分布される。水素は、触媒と反応してプロトンおよび電子を生じる。このプロトンは、電解質の表面を通過してカソードへと移動され、一方電子は、電導性材料を介して外部回路を通過してカソードへと伝導される。カソードにおいて、酸素のような酸化剤は、電極を通過して浸透し、ここで電子およびプロトンと化合して水を形成する。PEM燃料電池の操作により主要な3つの副生成物が生じる: 水、熱および電気。PEM燃料電池においてプロトンおよび電子抵抗が低減され得る程度は、この燃料電池設計の将来の有効性を決定する主要な因子である。

【0008】

いくつかのポリマー電解質膜は、PEM燃料電池におけるプロトン交換膜としての使用のための主要な選択膜となった。不幸にも、これらの膜は、実質的な費用の制限および性能の制限を有し、PEM燃料電池の商品化を妨げてきた。具体的には、現在のPEM燃料電池膜は、製造に非常に高い費用がかかり、そして不適切なイオン伝導率、脱水耐性、すなわち安定性、および燃料クロスオーバー (crossover) 耐性を示す。

【0009】

温度耐性は、PEM燃料電池膜に対する基本的な要件である。PEM燃料電池を商業的に実行可能にするために、この膜は、高温での操作を支持することができなければならない。これらの温度において、出力密度は、増加し、そして燃料および酸化剤の不純物に対する感受性は低減する。高温操作はまた、燃料電池システムにおける電気-熱同時発生 (cogeneration) 性を可能にし、これにより、これらのシステムに対する市場要求を拡大する。高温操作は、既存のイオン交換膜を使用し続けることを困難にする。なぜ

10

20

30

40

50



文献5を参照のこと)。しかし、NAFIONをベース材料として使用することによって、これらの膜は、依然として非常に高価である。さらに、これらの添加剤は、燃料電池操作の間に膜構造から出する傾向があり、このことは、その有用性を制限する。

【0016】

開発者は、PEM燃料電池においてNAFIONが直面している技術的な制限を解決するために連々の代替の膜について研究しているが、これらの代替物は、どれも選り抜きの膜としてNAFIONに代わる十分な利点を示さなかった。1つの代替の膜は、NAFIONまたはNAFION様のポリマーを多孔性ポリテトラフルオロエチレン(TEFLEON(登録商標))構造に組み込む。これらの膜は、GORE-SELECTの商品名W. L. Gore & Associates, Inc. から入手可能である(これらの膜は、特許文献6、特許文献7および特許文献8に記載される)。他の代替の膜は、ACIPLIXの商品名旭化成(Asahi Chemical Co.)から、そしてFLEMIONの商品名旭硝子(Asahi Glass)から入手可能である。そのポリフッ素化構造に起因して、これらの代替の膜は、NAFIONと同じ欠陥(すなわち、イオン伝導性、脱水性、寸法安定性および燃料クロスオーバーに関する不適切な点)の多くを示す。

【0017】

高アロトン伝導性ポリマーを含むまたは低い膨張率の耐久性ポリマーを含む複合イオン交換膜(例えば、特許文献9に記載される)が、別の代替形態を表す。これらの膜の主な欠点は、これらの膜において、その耐久性のポリマー支持体の存在に起因して、高アロトン伝導性材料の断面が薄いことである。

【0018】

さらなる代替的な膜は、リン酸を含むまたはポリベンズイミダゾールポリマー(PBI)を使用する。これらは、PEM燃料電池におけるイオン交換膜として使用されている(特許文献10および特許文献11に記載されている)。これらの膜は、PEM燃料電池が約130℃の高温で動作するのを可能にし、そしてNAFIONの浸透圧膨張率よりも低い浸透圧膨張率を示す。しかし、PBI孔中の濃縮された酸が、電気化学燃料電池プロセスから水が生成されるときに浸出し、それによって、膜および電気化学セルの性能を劇的に減少させる。浸出されたリン酸はまた、燃料電池スタック中の他の成分とわずかに反応するかもしれない。

【0019】

最後に、より最近の研究は、イオン交換膜のユニークな配合および設計を導いた。例えば、Chenらは、モンモリロナイトおよびリチウムトリフレートポリ(エチルオキシド)(PEO)に組み込むことが、PEO自体を使用する燃料電池における燃料電池出力よりも約16倍高い燃料電池出力を示す膜を生成することを示した(非特許文献12を参照のこと)。しかし、これらの燃料電池におけるアロトン伝導率の値の増加はなお、NAFIONを使用する燃料電池によって生じる増加よりも実質的に低い。同様に、Arandらは、ポリ(エチレンオキシド)およびアンモニウム交換モンモリロナイトを合わせることによって膜を作製したが、この膜もまた、低いイオン伝導率を示した。

【0020】

【特許文献1】

米国特許第4,330,654号明細書

【0021】

【非特許文献2】

ビースタイチ(P. Seitz),「ケイタンクステン酸/シリカおよびポリベンズイミダゾールをベースとするアロトン伝導性膜(Proton Conductive Membranes Based on Silicotungstic Acid/Silica and Polybenzimidazole)」,「マテリアルズ・レターズ(Materials Letters)」,2001年,第47号,P.241-246

【0022】

10

20

30

40

50



## 【非特許文献3】

ビー・タサイ(B. Tazai)は、「Nafion、ケイタングステン酸およびチオフエンから作製された新規な膜をベースとするPEM燃料電池のパラメータ(Parameters of PEM Fuel Cells Based on New Membranes Fabricated From Nafion, Silicotungstic Acid and Thiophene)」、「エレクトロキミカ・アクタ(Electrochimica Acta.)」2000年、第45巻、P. 4329-4339

## 【0023】

## 【非特許文献4】

ビー・コスタマグナ(P. Costamagna)は、「100℃より高温におけるPEMFCの操作のためのNafion 115/ジルコニウムホスフェート複合膜(Nafion 115/Zirconium Phosphate Composite Membranes for Operation of PEMFCs Above 100℃)」、「エレクトロキミカ・アクタ(Electrochimica Acta)」2002年、第47巻、P. 1023-1033

## 【0024】

## 【非特許文献5】

ワイ・パーク(Y. Park)は、「3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ケイタングステン酸およびγ-ジルコニウムホスフェート水和物をベースとするプロトン交換ナノ複合膜(Proton Exchange Nanocomposite Membranes Based on 3-Glycidoxypolytrimethoxysilane, Silicotungstic Acid and γ-Zirconium Phosphate Hydrate)」、「固体状態イオニクス(Solid State Ionics)」2001年、第145巻、P. 149-160

## 【0025】

## 【特許文献6】

米国特許第5,635,041号明細書

## 【0026】

## 【特許文献7】

米国特許第5,547,551号明細書

## 【0027】

## 【特許文献8】

米国特許第5,599,614号明細書

## 【0028】

## 【特許文献9】

米国特許第6,248,469号明細書

## 【0029】

## 【特許文献10】

米国特許第5,716,727号明細書

## 【0030】

## 【特許文献11】

米国特許第6,099,988号明細書

## 【0031】

## 【非特許文献12】

チェン(Chen)は、「ポリ(エチレンオキシド)、リチウムトリフルレートおよび珪物粘土を含む新規なポリマー電解質ナノ複合体(The Novel Polymer Electrolyte Nanocomposite Composed of Poly(ethylene oxide), Lithium Triflate and Mineral Clay)」、「ポリマー(Polymer)」2001年、第42巻、

10

20

30

40

50

P. 9763-9769

【0032】

【発明が解決しようとする課題】

明らかなるように、PEMおよび他の低い作動温度の燃料電池における使用のための安価でかつより高性能のフロン交換膜の必要性、NAFIONを生成するために使用される方法よりも費用効果的な1以上の膜製造方法の必要性が存在する。

【0033】

【課題を解決するための手段】

1つの局面において、本発明は、電気化学燃料電池における使用のための複合電解質であって、以下：

(i) 無機カチオン交換材料；

(ii) シリカベースのバインダー；および

(iii) ポリマーベースのバインダー

を含む、複合電解質に関する。

【0034】

好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、上記複合電解質の約10重量%〜約99重量%を構成し、上記シリカベースのバインダーが、複合電解質の約0.5重量%〜約40重量%を構成し、そして上記ポリマーベースのバインダーが、複合電解質の約1重量%〜90重量%を構成し得る。

【0035】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、上記複合電解質の約75重量%〜約85重量%を構成し、上記シリカベースのバインダーが、該複合電解質の約2.5重量%〜約7.5重量%を構成し、そして上記ポリマーベースのバインダーが、複合電解質の約15重量%〜40重量%を構成し得る。

【0036】

別の好ましい実施形態において、上記シリカベースのバインダーが、コロイドシリカ、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0037】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、粘土、ゼオライト、含水酸化物、無機塩、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0038】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、モンモリロナイト、カオリナイト、パーミキュライト、スメクタイト、ヘクトライト、マイカ、ベントナイト、ノントロナイト、パイデル石、ウォルコンスキー石、サボナイト、マガディアイト、ケニヤイト、ゼオライト、アルミナ、ルチル、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0039】

別の好ましい実施形態において、上記ポリマーベースのバインダーが、ラテックス、熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0040】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料、上記シリカベースのバインダーおよび上記ポリマーベースのバインダーが、上記複合電解質の固体含量の97重量%以上を構成し得る。

【0041】

別の好ましい実施形態において、上記複合電解質は、実質的に乾燥した状態で測定した場合、上記無機カチオン交換材料、上記シリカベースのバインダーおよび上記ポリマーベースのバインダーから本質的になり得る。

【0042】

別の好ましい実施形態において、上記複合電解質が、約0.05S/cm以上のフロン

10

20

30

40

50

伝導率を有し得る。

【0048】

別の局面において、本発明は、電気化学燃料電池であって、以下：

(i) アノード、

(ii) カソード、

(iii) 該アノードに燃料を供給するための燃料供給手段、

(iv) 該カソードに酸化剤を供給するための酸化剤供給手段、および

(v) 該アノードとカソードとの間に配置された複合電解質であって、ここで、該複合電解質が、(a) 無機カチオン交換材料、(b) シリカベースのバインダー、および(c) ポリマーベースのバインダーを含む、複合電解質、

を含む、電気化学燃料電池に関する。

【0044】

好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、上記複合電解質の約7.5重量%～約8.5重量%を構成し、上記シリカベースのバインダーが、複合電解質の約2.5重量%～約7.5重量%を構成し、そして上記ポリマーベースのバインダーが、複合電解質の約1.5重量%～4.0重量%を構成し得る。

【0045】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、上記複合電解質の約7.5重量%～約8.5重量%を構成し、上記シリカベースのバインダーが、複合電解質の約2.5重量%～約7.5重量%を構成し、そして上記ポリマーベースのバインダーが、複合電解質の約1.5重量%～4.0重量%を構成し得る。

【0046】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、粘土、ゼオライト、含水酸化物、無機塩、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0047】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、モンモリロナイト、カオリナイト、パーミキュライト、スメクタイト、ヘクトライト、マイカ、ベントナイト、ノントロナイト、パイデル石、ウォルコンスキー石、サポナイト、マガディアイト、ケニヤイト、ゼオライト、アルミナ、ルチル、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0048】

別の好ましい実施形態において、上記シリカベースのバインダーが、コロイドシリカ、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0049】

別の好ましい実施形態において、上記ポリマーベースのバインダーが、ラテックス、熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0050】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料、上記シリカベースのバインダーおよび上記ポリマーベースのバインダーが、上記複合電解質の固体含量の97重量%以上を構成し得る。

【0051】

別の好ましい実施形態において、上記複合電解質は、実質的に乾燥した状態で測定した場合、上記無機カチオン交換材料、上記シリカベースのバインダーおよび上記ポリマーベースのバインダーから本質的になり得る。

【0052】

別の好ましい実施形態において、上記複合電解質が、約0.05 S/cm以上のプロトン伝導率を有し得る。

【0053】

別の局面において、本発明は、電気化学燃料電池における使用のための複合電解質を製

10

20

30

40

50

する方法であって、以下：

(i) (a) 無機カチオン交換材料、(b) シリカベースのバインダー、(c) ポリマーベースのバインダー、および (d) 溶媒、を含む粘性液体組成物を、基材の表面上に塗布する工程、

(ii) 該粘性液体組成物を延展し、該基材上に均一な厚みの層を形成する工程；および

(iii) 該粘性液体組成物から該溶媒を蒸発させ、該複合電解質を得る工程、

を包含する、方法に関する。

【0054】

好ましい実施形態において、上記工程 (iii) が、上記粘性液体組成物をドクターブレードアセンブリによって延伸する工程を包含し得る。

【0055】

別の好ましい実施形態において、上記工程 (iii) が、前記粘性液体組成物を加熱する工程をさらに包含し得る。

【0056】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、上記複合電解質の約 10 重量％～約 99 重量％を構成し、上記シリカベースのバインダーが、複合電解質の約 0.5 重量％～約 40 重量％を構成し、そして上記ポリマーベースのバインダーが、複合電解質の約 1 重量％～90 重量％を構成し得る。

【0057】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、上記複合電解質の約 7.5 重量％～約 85 重量％を構成し、上記シリカベースのバインダーが、該複合電解質の約 2.5 重量％～約 7.5 重量％を構成し、そして上記ポリマーベースのバインダーが、複合電解質の約 1.5 重量％～40 重量％を構成し得る。

【0058】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、粘土、ゼオライト、含水酸化物、無機塩、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0059】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料が、モンモリロナイト、カオリアイト、パーミキュライト、スメクタイト、ヘクトライト、マイカ、ベントナイト、ノントロナイト、パイデル石、ウォルコンスキー石、サボナイト、マガディアイト、ケニヤアイト、ゼオライト、アルミナ、ルチル、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0060】

別の好ましい実施形態において、上記シリカベースのバインダーが、コロイドシリカ、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0061】

別の好ましい実施形態において、上記ポリマーベースのバインダーが、ラテックス、熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【0062】

別の好ましい実施形態において、上記溶媒が、水を含み得る。

【0063】

別の好ましい実施形態において、上記無機カチオン交換材料、上記シリカベースのバインダーおよび上記ポリマーベースのバインダーが、上記複合電解質の固体含量の 97 重量％以上を構成し得る。

【0064】

別の好ましい実施形態において、上記複合電解質は、実質的に乾燥した状態で測定した場合、上記無機カチオン交換材料、上記シリカベースのバインダーおよび上記ポリマーベースのバインダーから本質的になり得る。

【0065】

10

20

30

40

50

別の好ましい実施形態において、上記複合電解質が、約  $0.058 / \text{cm}$  以上のフロトン伝導率を有し得る。

【0066】

本発明は、PEM燃料電池におけるフロトン交換膜として使用され得る複合電解質膜の発見、およびこれらの膜を製造するためのプロセスに、一部基づく。

【0067】

本発明の1つの局面は、電気化学燃料電池における使用のための複合電解質に関し、この複合電解質は、以下：

(i) 無機カチオン交換材料；

(ii) シリカベースのバインダー；および

(iii) ポリマーベースのバインダー

を含む。

【0068】

好ましいカチオン交換材料としては、粘土、ゼオライト、含水酸化物および無機塩が挙げられる。本発明の1つの実施形態において、前記無機カチオン交換材料は、前記複合電解質の約10重量%〜約99重量%を構成し、前記シリカベースのバインダーは、前記複合電解質の約0.5重量%〜約40重量%を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーは、前記複合電解質の約1重量%〜90重量%を構成する。本発明の別の実施形態において、前記無機カチオン交換材料は、前記複合電解質の約75重量%〜約85重量%を構成し、前記シリカベースのバインダーは、前記複合電解質の約2.5重量%〜約7.5重量%を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーは、前記複合電解質の約15重量%〜40重量%を構成する。前記シリカベースのバインダーは、コロイドシリカ、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。前記無機カチオン交換材料は、粘土、ゼオライト、含水酸化物、無機塩、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。前記無機カチオン交換材料は、モンモリロナイト、カオリナイト、パーミキュライト、ス멕タイト、ヘクトライト、マイカ、ベントナイト、ノントロナイト、アイダル石、ウォルコンスキー石、サボナイト、マガディアイト、ケニャイト、ゼオライト、アルミナ、ルチル、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。本発明の別の実施形態において、前記ポリマーベースのバインダーは、ラテックス、熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物からなる群より選択され得る。前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーは、前記複合電解質の固体含量の97重量%以上を構成する。前記複合電解質は、実質的に乾燥した状態で測定した場合、前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーから本質的になる。好ましくは、前記複合電解質は、約  $0.058 / \text{cm}$  以上のフロトン伝導率を有する。

【0069】

別の局面において、本発明は、電気化学燃料電池に関し、この電気化学燃料電池は、以下：

(i) アノード；

(ii) カソード；

(iii) 該アノードに燃料を供給するための燃料供給手段；

(iv) 該カソードに酸化剤を供給するための酸化剤供給手段、および

(v) 該アノードとカソードとの間に配置された、上記に定義されたような、複合電解質を含む。

【0070】

好ましくは、前記無機カチオン交換材料は、前記複合電解質の約75重量%〜約85重量%を構成し、前記シリカベースのバインダーは、前記複合電解質の約2.5重量%〜約7.5重量%を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーは、前記複合電解質の約15重量%〜40重量%を構成する。より好ましくは、前記無機カチオン交換材料は、前記複合電解質の約75重量%〜約85重量%を構成し、前記シリカベースのバインダーは、

10

20

30

40

50

前記複合電解質の約2.5重量%～約7.5重量%を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーは、前記複合電解質の約1.5重量%～4.0重量%を構成する。本発明の別の局面において、前記無機カチオン交換材料は、粘土、ゼオライト、含水酸化物、無機塩、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。好ましくは、前記無機カチオン交換材料は、モンモリロナイト、カオリナイト、パーミキュライト、スメクタイト、ヘクトライト、マイカ、ベントナイト、ノントロナイト、バィアル石、ウォルコンスキー石、サボナイト、マガディアイト、ケニヤイト、ゼオライト、アルミナ、ルチル、およびそれらの混合物からなる群から選択される。前記シリカベースのバインダーは、コロイドシリカ、テトラエチルオルトシリケート（TEOS）およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。前記ポリマーベースのバインダーは、ラテックス、熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。本発明のさらなる局面において、前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーは、前記複合電解質の約9.7重量%以上を構成する。好ましくは、前記複合電解質は、実質的に乾燥した状態で測定した場合、前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーから本質的になる。本発明の好ましい実施形態において、前記複合電解質が、約0.058/cm以上のフロトン伝導率を有する。

#### 【0071】

さらなる局面において、本発明は、電気化学燃料電池における使用のために適切な複合膜を作製する方法に関し、この方法は、以下：

(i) (a) 無機カチオン交換材料、(b) シリカベースのバインダー、(c) ポリマーベースのバインダー、および (d) 溶媒、を含む粘性液体組成物を、基材の表面上に塗布する工程；

(ii) 前記粘性液体組成物を延展し、該基材上に均一な厚みの層を形成する工程；および

(iii) 該粘性液体組成物から該溶媒を蒸発させ、該複合電解質を得る工程、を包含する。

#### 【0072】

好ましくは、前記工程(ii)は、前記粘性液体組成物をドクターブレードアセンブリによって延伸する工程を包含する。前記方法は、工程(iii)において、前記粘性液体組成物を加熱する工程をさらに包含する。前記無機カチオン交換材料は、前記複合電解質の約1.0重量%～約9.9重量%を構成し得、前記シリカベースのバインダーは、前記複合電解質の約0.5重量%～約4.0重量%を構成し得、そして前記ポリマーベースのバインダーは、前記複合電解質の約1.0重量%～9.0重量%を構成し得る。本発明の好ましい実施形態において、前記無機カチオン交換材料は、前記複合電解質の約7.5重量%～約8.5重量%を構成し、前記シリカベースのバインダーは、該複合電解質の約2.5重量%～約7.5重量%を構成し、そして前記ポリマーベースのバインダーは、前記複合電解質の約1.5重量%～4.0重量%を構成する。前記無機カチオン交換材料は、粘土、ゼオライト、含水酸化物、無機塩、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。好ましくは、前記カチオン交換材料は、モンモリロナイト、カオリナイト、パーミキュライト、スメクタイト、ヘクトライト、マイカ、ベントナイト、ノントロナイト、バィアル石、ウォルコンスキー石、サボナイト、マガディアイト、ケニヤイト、ゼオライト、アルミナ、ルチル、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。本発明の別の局面において、前記シリカベースのバインダーは、コロイドシリカ、テトラエチルオルトシリケート（TEOS）およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。前記ポリマーベースのバインダーは、ラテックス、熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。前記溶媒は、水を含み得る。本発明のさらなる局面において、前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダーおよび前記ポリマーベースのバインダーは、前記複合電解質の固体含量の9.7重量%以上を構成する。好ましくは、前記複合電解質は、実質的に乾燥した状態で測定した場合、前記無機カチオン交換材料、前記シリカベースのバインダー

および前記ポリマーベースのバインダーから本質的になる。

【0078】

【発明の実施の形態】

本発明は、N A F I O Nおよび他の固体ポリマー電解質に匹敵する出力密度を有する、低コスト複合膜を提供する。とりわけ、その複合膜は、現在の電解質膜に関連する水管理の問題を軽減すると予期される。

【0074】

一般に、その複合電解質は、(i)無機カチオン交換材料と、(ii)シリカベースのバインダーと、(iii)ポリマーベースのバインダーと、を含む。好ましい無機カチオン交換材料としては、粘土、ゼオライト、含水酸化物、および無機塩が、挙げられ、これは、例えば、Am p h i e t t e , C . B . , I n o r g a n i c I o n E x c h a n g e r s , E l s e v i e r P u b l i s h i n g C o . , A m s t e r d a m , 1 9 8 4 , および Q u r e s k i r , I n o r g a n i c I o n E x c h a n g e r s i n C h e m i c a l A n a l y s i s , C R C P r e s s , B o c a R a t o n , 2 0 0 0 に記載される。好ましいゼオライトとしては、輝沸石、方沸石、斜方沸石、灰十字石、Z K 5 , Z K 4 , モルデン沸石、およびリンデファミリー ( l i n d e f a m i l y ) が、挙げられる。好ましい含水酸化物としては、水酸化鉄 ( I ) , 水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、および酸化ベリリウムが、挙げられる。好ましい無機塩としては、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、ヒ酸ジルコニウム、リン酸スズ、およびリン酸セリウムが、挙げられる。好ましい粘土としては、アルミノケイ酸塩ベースの交換材料が挙げられ、そのアルミノケイ酸塩ベースの交換材料は、モンモリロナイト、カオリナイト、パーミキュライト、スメクタイト、ヘクトライト、マイカ、ベントナイト、ノントナイト、バイデル石、ウォルコンスキー石、サボナイト、マガディライト、ケニヤライト、ゼオライト、アルミナ、ルチル、およびその混合物からなる群より選択される。これらの粘土は、市販されている。例えば、カオリンおよびモンモリロナイトは、両方とも、A l d r i c k F i n e C h e m i c a l s から入手可能である。代表的には、その複合電解質は、約10%〜約99%の無機カチオン交換材料から構成され、そして好ましくは、約75%〜約85%の無機カチオン交換材料から構成される(本明細書におけるすべてのパーセンテージは、他のように記されない限り、重量に基づく)。その無機交換材料のサイズは、代表的には、約0.005 μm〜約5 μmの範囲であり、そして好ましくは、約0.5 μm〜約1 μmの範囲である。

【0075】

その無機カチオン交換材料は、多数の機能を提供する。第1に、これらの材料は、その複合電解質膜を通るプロトンの移動を促進する。アルミノシリケート(例えば、モンモリロナイトまたはカオリナイト)は、非導電性高分子材料と混合された場合に、プロトン伝導性を示す膜を形成することが、示されている。第2に、その無機カチオン交換材料は、その複合電解質膜に、構造上の完全性を付与し、特に、これらの材料は、その膜を安定化することを手助け、電気化学セルの温度変化および/または複合電解質膜の水含量の変化により引き起こされる寸法のゆらぎの度合いを減少させるようにする。

【0076】

そのシリカベースのバインダーは、シリカ、シリケート、および/または有機基を有するシリケート(例えば、シリケートエステル)を含有する材料から、構成される。そのシリカベースのバインダーは、無機カチオン交換材料(特に、特定の粘土(例えば、カオリナイト))のイオン交換能を増加させる。シリカベースのバインダーをカオリナイトへ添加すると、いくつかの場合、カオリナイトのカチオン交換能が200%増加する。結果として、その複合電解質膜のプロトン伝導率が、改善される。好ましいシリカベースのバインダーとしては、分散したシリカ球を含む、コロイド状シリカが挙げられ、これは、A l d r i c k F i n e C h e m i c a l s から商標名 L U D O X のもとで入手可能である。別の好ましいシリカベースのバインダーは、テトラエチルオルトシリケート ( T E O S ) であり、これもまた、A l d r i c k F i n e C h e m i c a l s から入手可能で

10

20

30

40

50

ある。代表的には、その複合電解質は、そのシリカベースのバインダーを約 0.5%~約 4.0%、そして好ましくは約 2.5%~約 7.5% 含む。そのシリカのサイズは、代表的には、約 0.005  $\mu\text{m}$ ~約 1.0  $\mu\text{m}$  の範囲であり、そして好ましくは約 0.2  $\mu\text{m}$ ~約 0.5  $\mu\text{m}$  の範囲である。

【0077】

そのポリマーベースのバインダーは、その複合電解質の他の成分についての接着剤として作用するポリマー材料から構成される。電気化学的デバイス（特に、PEM 燃料電池）の動作状態に耐えるに十分に化学的に不活性であり、機械的に耐久性であり、かつ延性である、適切な任意のポリマーが、使用され得る。好ましいポリマーベースのバインダーとしては、アクリロニトリル/アタタジエン/スチレンゴム (AB8)、スチレン/アタタジエン/アクリレート/アセテートポリマーブレンド、エポキシド、および熱可塑性樹脂が、挙げられる。好ましい熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、およびポリスルホンが、挙げられる。特に、好ましいポリマーは、固有のアトロン伝導性を有する官能基（例えば、スルフェート基、ホスフェート基、またはカーボネート基）を有する。従って、そのポリマーベースのバインダーは、その複合電解質膜の機械的強度を増加することに加えて、電気化学セルの動作の間にアトロン伝導率を増加させる。代表的には、その複合電解質は、約 1.0%~約 9.0% のポリマーベースのバインダーから構成され、そして好ましくは、約 1.5%~約 4.0% のポリマーベースのバインダーから構成される。

【0078】

その複合電解質は、添加剤をさらに含み得、その添加剤は、例えば、防腐剤、キシソトロピ制腐剤および粘性制御剤、可塑剤、水制御剤、アトロン伝導材料、および当該分野で一般的に公知である他の増強成分である。しかし、その乾燥した複合電解質膜は、3つの主要成分から本質的になり、それらの主要成分は、すなわち、(i) 無機カチオン交換材料、(ii) シリカベースのバインダー、および (iii) ポリマーベースのバインダーである。実際、好ましい実施形態において、その3つの主要成分は、その複合電解質の固体のうちの少なくとも 97% を、そして代表的には 98% 以上を、構成する。特に、その複合電解質は、過フルオロポリマー（例えば、NAFION またはその誘導体）を必要としない。さらに、他の従来の膜材料（例えば、ポリプロピレンおよび酸性化ポリスチレン）もまた、必要とされない。その複合電解質膜は、代表的には 90°C~120°C の間で、燃料電池の動作を支持すると予期される。燃料電池において使用される場合、その複合電解質膜は、代表的には、約 1.0  $\mu\text{m}$ ~約 2.0  $\mu\text{m}$  の範囲の、そして好ましくは約 4.5  $\mu\text{m}$ ~約 10.0  $\mu\text{m}$  の範囲の、厚さを有する。

【0079】

その複合電解質は、好ましくは、0.0058/cm 程度の、そしてより好ましくは少なくとも 0.058/cm 程度の、アトロン伝導率を有する。このことにより、その複合電解質が燃料電池においてアトロン交換膜として使用される場合に、アノードからカソードへのアトロンの迅速な移動が可能になる。さらに、その膜は、MEA 製造プロセスおよび燃料電池スタック中の圧力差に耐えるに十分に、物理的に頑強でなければならぬ。さらに、その膜は、高い水保持能力を有すべきである。このことにより、アトロン伝導率を犠牲にすることなく、より高温での動作が可能になる。最後に、その膜は、スタック環境において分解しないように、化学的に頑強であるべきである。

【0080】

本発明の複合電解質は、図 1、図 2、および図 3 に示される、電気化学燃料電池におけるアトロン交換膜としての使用に特に適切である。その電気化学セル 10 は、一般に、膜電極アセンブリ 12 を備え、この膜電極アセンブリ 12 に、アノード構造とカソード構造とが隣接する。そのアノード側に、その電池は、端板 14、ガス配給を促進するために開口部 22 を備えたグラファイトブロックまたは二極アレート 18、ガスケット 26、およびアノードカーボンクロス電流コレクター 30 を備える。逆に、そのカソード側には、その電池は、ステンレス鋼端板 16、ガス配給を促進するために開口部 24 を備えたグラファ

10

20

30

40

50



イトブロックまたは二極プレート 20、ガスクケット 28、およびカソードカーボンクロス電流コレクター 32 を備える。そのカーボンクロス材料は、多孔性導電性物質である。

【0081】

その電気化学セルは、図 1 および図 8 に示されるような、膜電極アセンブリ (MEA) 12 もまた備える。その MEA は、アロトン交換膜 46 を備え、そのアロトン交換膜 46 にアノード 42 とカソード 44 とが隣接する。各電極は、多孔性電極材料 (例えば、カーボンクロスまたはカーボン紙) からできている。そのアロトン交換膜 46 (これは、本発明の複合電解質を含む) は、その燃料電池の動作の間に、イオン輸送を提供する。アノード電流コレクター 30 およびカソード電流コレクター 32 が、それぞれ、リード線 31、33 によって、外部回路 50 に連結されている。その外部回路は、従来の任意の電子デバイスまたは電子負荷 (例えば、米国特許第 5,248,566 号、同第 5,272,017 号、同第 5,547,777 号および同第 6,387,556 号 (これらは、参考として本明細書中で引用される) に記載されるもの) を含み得る。その成分は、既知の技術によって密閉され得る。

【0082】

動作中、燃料供給源 37 からの燃料が、その MEA のアノードを通して拡散し、そして酸化剤供給源 39 (例えば、容器またはアンフル) からの酸化剤が、その MEA のカソードへと拡散する。その MEA での化学反応は、電気を発生し、そしてその電気は、その外部回路へと輸送される。水素燃料電池は、その燃料として水素を使用し、かつその酸化剤として酸素を使用する。直接型メタノール燃料電池については、その燃料は、液体メタノールである。

【0083】

本発明の複合電解質は、従来の燃料電池 (例えば、米国特許第 5,248,566 号および同第 5,547,777 号に記載される) において使用され得る。さらに、いくつかの燃料電池が、従来の手段によって直列に連結されて、燃料電池スタックが作製され得る。

【0084】

(方法論)

本発明の複合膜は、溶媒中の膜成分を徹底的に混合して、凝集化を最小にすることにより製作され得る。水が好ましい溶媒である；時折水の pH を上昇させることはスラリー中の粒子を安定化し、混合を容易にするのに役立つ。粘性スラリーは、基板上に注がれ、均一な厚さに均される。溶媒を蒸発させ、基板から除いた後、この膜を切断して一定の大きさにせよ、使用できる状態にする。熱を付与して、蒸発を促進し得る。好ましい技術は、テーパー成形法であり、これにより、成分のスラリーがシリコンコートしたポリエステル (MYLAR) シート上に注がれる。スラリーを模断して動くクォータレードを、約 0.5  $\mu\text{m}$  ～ 約 500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは約 100  $\mu\text{m}$  ～ 約 300  $\mu\text{m}$  の範囲の所望の厚さに高さを調節する。溶媒の蒸発は、制御された温度および湿度環境にて生じる。

【0085】

(実験)

以下の実施例は、系統立てられ、試験された多くの複合膜電解質を例示する。

【0086】

【実施例】

(実施例 1)

無機カチオン交換材料としてアルミノシリケート粘土を含む複合電解質を、以下のように製作した：8 g のアルミノシリケート粘土材料 (Al d r i c k のカオリン (Kaolin)) を定量し、28℃で乾燥させた。1 g の LUDOX HS-40 コロイド状シリカ溶液 (Al d r i c k F i n e C h e m i c a l s) を 3 g の L A T E X 460 N A (D o w C h e m i c a l s) と合わせ、この混合物を 23℃にて 5 分間、機械的に徹底的に均質化した。乾燥させたアルミノシリケート材料を 1 g ずつ、バインダー溶液としてバインダー溶液に添加し、した。1 M N a O H または脱イオン H<sub>2</sub>O のいずれかを 1.5 mL のアリコート中に添加して、混合しながら粘土/バインダー溶

液の液相を保持した。アリコートで薄いペーストの粘性と同様にスラリーの粘性を保持するためにのみ添加した。一旦、すべてのカオリナイトをバインダー溶液に添加し、適切な粘性が得られると、シリコンコートMYLARシート上にこのスラリーを移し、ドクターブレードで目的の厚さに均した（濡れた状態の厚さ0.2〜0.5mm）。この均した膜を、ポリマー架橋が完了し、膜を外す準備ができるまで、23℃および40%RHにて5時間乾燥させた。この乾燥させた膜をMYLARシートから剥がし、膜電極アセンブリ構築のために所望のサイズに形を整えた。これらの膜を、MEAに組み込み、米国特許第5,272,017号に記載される電気化学セルに類似した単一の電気化学セルに使用した。最初の試験により、水素および空気について周囲温度で5mA/cm<sup>2</sup>を得た。カチオン交換能力は、0.35meq/gであった。定性的には、この膜は可溶性であり、断力抵抗性であった。

【0087】

（実施例2）

8gのモンモリロナイト（カオリナイトの代わり）をLUDOXおよびLATXと合わせたことを除いて、実施例1の手順を用いて、別の複合電解質を製作した。膜の出力密度は、実施例1の出力密度とほぼ同じであることが分かった。カチオン交換能力は、0.5meq/gであった。これらの膜は、物理的に、実施例1の膜より配置するに困難だった。モンモリロナイトは、ラテックスをより早く凝集させると考えられる。

【0088】

（実施例3）

8gのカオリナイトを0.5gのTOSおよび3.5gのLATXと合わせたことを除いて、実施例1の手順を用いて、別の複合電解質を製作した。これらの膜のカチオン交換能力は、0.45meq/gであった。

【0089】

（実施例1〜3の変改）

実施例1〜3の複合電解質膜の物理的特性は、膜の組成を変化させることにより、および/またはそれらの相対量を変化させることにより調節され得る。例えば、コロイド状シリカ（LUDOX）の割合を増加させると、より高い膜カチオン交換能力を有する膜を生じ、引っ張り強さは低下する。逆に、ポリマーベースのバインダー（例えば、ラテックス）の割合を増加させると、機械的強度は増加するが、膜の全体的なカチオン交換能力は低くなる。最終的に、約80%の粘土固体負荷は、バインダーの系統化により最大化されたカチオン交換能力（CEC）を生じる。図5は、5つの異なる粘土レベルでのCECの変化を示す。明らかなように、最高のCECは、約80%の粘土で認められた。

【0090】

（実施例1の電気化学試験）

電気化学セル試験を、実施例1で製作した膜およびNAFION膜について行った。完成した膜を、NAFIONとの直接性能比較のために膜電極アセンブリ（MEA）に調製した。MEAを、等しく切断した、白金でコーティングした（1mg/cm<sup>2</sup>）炭素ガス拡散電極（TOFON PAPER, Electrochem Inc.）の間に配置された2平方インチ（5.1cm×5.1cm）単位の膜で調製した。このガス拡散電極と、膜と接触させて厳密に整列させた。次いで、2つの電極を、MEAに膜と2つの電極とを合わせて、10秒間にわたり（周囲温度）5トンの圧力でともに機械的に圧縮した。

【0091】

MEAを2平方インチの平らにしたMEAに適應するように設計したPEM燃料電池に配置した。純粋水素および空気をを用いて、セル電力を発生させた。水素を23℃にて一定の45mL/分で投入した。酸素を、大きなガスチャネルを介して拡散させることによってカソードに通達させた。セル温度を約25℃に維持した。

【0092】

比較として、NAFIONを備える市販のセルを、同じパラメーターの下で測定した。市販のセルの寸法および設計は、同じであった。両方の出力を図4に示す。明らかなように

10

20

30

40

50

、本発明の複合電解質膜を用いたセル（破線１００により示される）は、同じ電流密度範囲でＮＡＦＩＯＮを用いたセル（実線１０２）と比較してきわめて良好に機能した。複合電解質膜を備えるセルは、ＮＡＦＩＯＮベースのセルの１３％を超えて３０％未満の範囲の電位を示した。

【００９３】

本発明は、種々の好ましい実施形態により記載されてきたが、当業者は、種々の改変、置換、および変更がその趣旨を逸脱することなく行われ得ることを理解する。本開示における主題の記載は、本発明の例示であって、本発明の範囲に対する限定として解釈されることを意図しない。

【００９４】

電気化学的燃料電池における使用のための費用の低い複合電解質は、以下を含む：（い）無機カチオン交換材料；および（ii）ポリマーベースのバインダー。このカチオン交換材料は、アルミノシリケート粘土を含む。この複合電解質は、テフキャスト装置を用いて製作され得る。

【００９５】

【発明の効果】

本発明により、ＰＥＭおよび他の低い作動温度の燃料電池における使用のための実価でかつより高性能のアノトン交換膜、およびＮＡＦＩＯＮを生成するために使用される方法よりも費用効果的な１以上の膜製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図１】図１は、分解された燃料電池を示す。

【図２】図２は、単一の電気化学燃料電池の部分的断面図を示す。

【図３】図３は、膜電極アセンブリの部分的断面図を示す。

【図４】図４は、電圧対電流密度を測定する、膜性能曲線である。

【図５】図５は、複合電解質膜のカチオン交換対粘土固体含量のグラフである。

【図１】

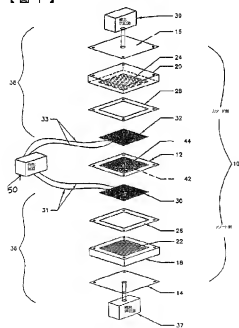
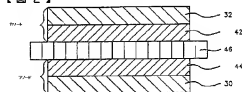
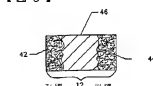


FIG. 1

【図２】



【図３】



【図４】

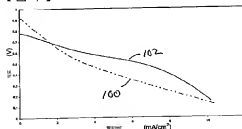


Fig. 4

10

20

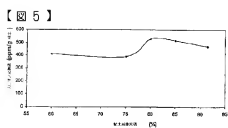


FIG 5

---

フロントページの続き

(74)代理人 100062409

弁理士 安村 高明

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 カール ミルトン サ・ サード タフト

アメリカ合衆国 ハワイ 96822, ホノルル, アイオラニ アペニュー 512, ナン  
バー404

(72)発明者 マシュー ロバート クラーノ

アメリカ合衆国 ハワイ 96817, ホノルル, バーク ストリート 2952

Fターム(参考) 5H026 AA06 CX05 EE11 EE14 EE18 HH05 HH06